

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 59-210975

(43)Date of publication of application : 29.11.1984

(51)Int.Cl.

C09D 3/64
// C08L 67/00
C08L 67/02

(21)Application number : 58-084602

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 13.05.1983

(72)Inventor : KANKE SHUNSUI

(54) RESIN COMPOSITION FOR COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin compsn. consisting mainly of a mixt. of a linear polyester resin with a specified MW and a linear or branched polyester resin with a specified MW, and capable of forming a coating film with high hardness and flexural workability.

CONSTITUTION: The resin compsn. consists mainly of a mixt. of 80W20wt% (A) linear polyester resin having a number-average MW of 15,000W50,000 and 20W 80wt% (B) linear or branched polyester having a number-average MW of 2,000W 10,000. When the MW of (A) is below 15,000, no bending workability is obtainable while when it exceeds 50,000, the compsn. is too viscous for practical use in coating. When the MW of (B) is below 2,000, the bending workability is lowered while when it exceeds 10,000, coating film hardness is too low for the contemplated use.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—210975

⑬ Int. Cl.³
C 09 D 3/64
// C 08 L 67/00
67/02

識別記号
庁内整理番号
6516—4 J
6911—4 J
6911—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)11月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 塗料用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58—84602
⑰ 出 願 昭58(1983)5月13日

⑱ 発 明 者 管家春水
枚方市香里ヶ丘八丁目12—2
⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社
大阪市北区野崎町9番6号

明 細 書

1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

数平均分子量15,000～50,000の線状ポリエステル樹脂(A)を80～20重量%、数平均分子量2,000～10,000の線状又は分岐状ポリエステル樹脂(B)を20～80重量%混合したものを主成分としてなる塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬度と折り曲げ加工性を兼ね備えた塗膜を形成しうる塗料用樹脂組成物に関するものである。

線状ポリエステル樹脂を主成分としたポリエステル樹脂塗料はブリキ、ティンフリースチル、アルミニウムなどの素材からなる金属のコーティング塗料として優れた折り曲げ加工性を有するため、広く普及している。

従来より使用されているかかる一般の塗料は、塗膜の硬度が充分でないため、より高い塗膜硬度を得るために、該ポリエステル樹脂以外にイソシアネート化合物などの架橋剤やメラミン樹脂等を加えることによりその改善をはかっている。しかしながら該架橋剤等の添加は、塗料の粘度を不安定なものにするので塗工作業性の低下を招く場合があり、又かかる添加により、塗膜硬度は高くなるものの、逆に折り曲げ加工性が低下する結果となり、両方の性能をバランスよく備えた塗料が要望されている。

本発明者はかかる問題を解決するために鋭意研究に取り組んだ結果、数平均分子量15,000～50,000の線状ポリエステル樹脂(A)を80～20重量%、数平均分子量2,000～10,000の線状又は分岐状ポリエステル樹脂(B)を20～80重量%混合したものを主成分とした組成物は、前記した如き架橋剤等を添加しなくとも充分な塗膜硬度を得ることができ、かつ折り曲げ加工性も損なわない優れた塗料となりうることを発見し、本発

特開昭59-210975 (2)

明を完成させるに至った。

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の組成物においては数平均分子量が15,000～50,000より好ましくは15,000～30,000の線状ポリエステル樹脂(A)を80～20重量%、より好ましくは70～30重量%用いることが必須である。数平均分子量が15,000以下では折り曲げ加工性が得られず、又50,000以上では粘度が高く塗料として実用性を欠くものとなる。但し、本発明に言う数平均分子量とはポリエステル樹脂の酸価、水酸基価を定算することにより算出される値である。又、樹脂(A)では線状のポリエステル樹脂であることも必須である。分岐ポリエステル樹脂では折り曲げ加工性に劣るものとなり、本発明の効果を奏することはできない。該線状ポリエステル樹脂とは、主として多価アルコール成分に1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペ

ンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA等のジオール、多価カルボン酸成分にフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、蓚酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族二塩基酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の他これらの酸無水物、エステル、クロライド等を原料として製造した樹脂を意味するがこの他公知の方法によって樹脂中にスルホン酸塩基等を導入してもよい。製造方法としては通常公知の方法が任意に採用されるが代表的には前記ジオール、ジカルボン酸成分をジブチルチンオキサイド、三酸化アンチモンなどのエステル化触媒の存在下170～280℃の温度でエステル化反応した後、重縮合触媒の存在下に0.5～1.0 mmHg

の真空下、240～280℃で重縮合反応して得る。重縮合触媒としては酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、テトラブチルチタネート、ジブチルチンオキサイドなどがあげられる。

本発明のもう1つの必須要件は数平均分子量が2,000～10,000より好ましくは3,000～8,000の線状又は分岐状ポリエステル樹脂(B)を用いることである。数平均分子量が2,000以下では折り曲げ加工性の低下を招き、又10,000以上の樹脂を使用しても塗膜硬度が低下し、本発明の目的を達成することはできない。該樹脂(B)においては線状ポリエステル樹脂、分岐状ポリエステル樹脂のいずれもが任意に用いられる。従って樹脂原料としては、任意の多価アルコール、多価カルボン酸成分が使用でき、前記したジオール以外の多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、1,3,6-ヘキサントリオール、又前記ジカルボン酸以外の多価カルボン酸としてはトリメリット酸又はその無水物、ピロメリット

酸又はその無水物等が代表的に例示されるがこれらに限定されるものではなく単量体中にスルホン酸塩基等を含有する多価アルコール、多価カルボン酸でも使用可能である。製造方法としては、前記樹脂(A)の場合と同様にしてエステル化、重縮合反応を行い、粘度測定によって数平均分子量を2,000～10,000の範囲内に調整する方法の他に、高重合度の線状又は分岐状ポリエステル樹脂を2個以上のアルコール又はカルボン酸によって解重合反応を行い、数平均分子量を該範囲内に調整する方法、又単にエステル化反応のみを行っても該範囲の数平均分子量を有するポリエステル樹脂(B)を得ることができるので任意の方法が適宜採用される。

本発明の樹脂(A)、樹脂(B)においては数平均分子量が各々の範囲内であれば、2種以上の樹脂(A)又は樹脂(B)を使用することは何ら差支えない。又特に本発明の効果を十分に得る実施態様として樹脂(A)においてはガラス転移温度が40℃以下、より好ましくは20℃以下、樹脂(B)においては60℃

以下より好ましくは40℃以下のものが使用されるが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

しかして樹脂(A):樹脂(B)は80~20:20~80(重量比)の割合で混合される。樹脂(A)が80重量%以上では折り曲げ加工性は得られるが塗膜硬度が得られず、20重量%以下ではその逆となりいずれも本発明の目的を達することはできない。

本発明の樹脂組成物の配合方法については特別な操作は必要でなく、要は使用する際に充分攪拌混合されていればよい。

該樹脂組成物の使用に際しては、通常溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、メチルイソブチルケトン、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどの溶剤に10~60重量%の濃度になる様に溶解して用いる。

又、本発明の樹脂組成物には必要に応じて公知の塗料用顔料、その他の添加剤、例えばレベリング剤、架橋剤、硬化触媒も使用可能である。

のなにかぎりいずれも重量基準である。

ポリエステル樹脂(A)の製造例

攪拌機、精留塔、窒素導入管、真空装置を付した1ℓ容反応器に、テレフタル酸0.7モル、イソフタル酸0.3モル、エチレングリコール0.6モル、ネオペンチルグリコール0.75モル、ジエチレングリコール0.15モル、更にブチルチンオキサイド0.1部、三酸化アンチモン0.1部を仕込み、170~260℃でエステル化を行った後、0.5~1.0 mmHgの真空下で重縮合を行って数平均分子重20,000 ●●●●●、ガラス転移温度(以下T_gと略) 55℃の線状ポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂を樹脂(A)-1とする。

以下樹脂(A)-1の製造例と同様にして第1表に示す線状ポリエステル樹脂を 種類得た。

ポリエステル樹脂(B)の製造例

樹脂(B)-6,7,8はポリエステル樹脂(A)の場合と同様にして数平均分子重が8,000~10,000の樹脂を製造したが樹脂(B)-1,2及び樹脂(B)-3,4,5は以下の如くして製造した。

特開昭59-210975 (3)

塗料用顔料として用いられるものを例示すると、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、アルミナ、酸化チタン、タルク、リトポン、マイカ、石膏、珪石、キナクリドンレッド、ベンガラ、アニリンブラック、マンガンプール、カーボンブラック、シアニンプール、フタロシアニンプール、鉄黒、ウルトラマリンプール、クロームイエロー、クロームグリーンなどが挙げられる。

レベリング剤としては、シリコン化合物、セルロースアセテートブチレート、その他公知の市販レベリング剤などが挙げられる。

架橋剤としてはエポキシ樹脂、イソシアネート化合物、メラミン樹脂等、又硬化触媒としてはベンゼンスルホン酸置換体及びその塩、塩化マグネシウム等が代表的に例示される。

塗装方法は、ロールコート、カーテンフローコート、静電塗装、電着塗装、浸漬塗装法などを任意に採用できる。

以下実施例によって本発明を具体的に説明する。尚例中「部」及び「%」とあるのは特にことわり

樹脂(B)-1,2の製造: ポリエステル樹脂(A)の場合と同様にして160~240℃にてエステル化を行い、理論量の水を留去した後、更に50 mmHgの減圧下で2~3時間反応を続行して、酸価が2~5 (KOH/㎖)となるまで反応を行った。

樹脂(B)-3,4,5の製造: ポリエステル樹脂(A)と同様にして数平均分子重20,000~30,000の線状又は分岐状のポリエステルを得、これを240~260℃、常圧下でネオペンチルグリコール(線状ポリエステル樹脂の場合)又はトリメチロールプロパン(分岐状ポリエステル樹脂の場合)で解重合を行った。

樹脂(B)-1から樹脂(B)-8の物性を第1表に併せて示す。

実施例1~15

以上の如くして得られた樹脂(A)-1から樹脂(A)-8の線状ポリエステル樹脂、樹脂(B)-1から樹脂(B)-8の線状又は分岐のポリエステル樹脂を第2表に示すように任意に組合せ、これをソルベッソ #150 (エッソ社の商品名) とシクロヘキサ

特開昭59-210975 (4)

第 1 表

樹脂 No.	ポリエステル樹脂		
	数平均分子重	T _g (°C)	形 状
樹脂(A)	1 約 15,000	10	線状ポリエステル
	2 "	30	"
	3 約 20,000	10	"
	4 "	20	"
	5 "	40	"
	6 約 30,000	20	"
	7 約 35,000	"	"
	8 約 40,000	"	"
樹脂(B)	1 約 2,000	30	線状ポリエステル
	2 約 3,000	40	分枝ポリエステル
	3 約 5,000	"	線状ポリエステル
	4 約 2,000	20	分枝ポリエステル
	5 約 5,000	"	"
	6 約 8,000	10	"
	7 約 10,000	"	"
	8 "	30	線状ポリエステル
比較樹脂	1 約 60,000	20	線状ポリエステル
	2 約 20,000	"	分枝ポリエステル
	3 約 1,000	"	線状ポリエステル

ンの1:1(重量比)の混合液に溶解し、樹脂分50%の溶液を調製した。これらの溶液57.6部とシンナー28.0部顔料としてキナクリドンレッド30部、炭黒直径1mmのガラスビーズ80部を加えてペイントシェーカーで各々一定時間振とうして塗料とした。

これらの塗料を0.5mm厚のみがき軟鋼板にロールコーターを用いて均一に塗布し、温度280℃で60秒間焼付し、得られた塗膜について折り曲げ加工性、塗膜硬度を調べた。

比較例1~11

比較のため、樹脂(A)と樹脂(B)を各々単独で用いたもの、どちらかいずれかを極端に多くしたものを使用して塗料化して実施例と同様に試験を行った。

又、別途樹脂(A)の製造例と同様の方法で第1表に示す如きポリエステルを得て、それらを用いても試験を行った。

結果を第2表に示す。

第 2 表

例	使用樹脂				折り曲げ加工性	塗膜硬度	塗作業性
	樹脂(A)	樹脂(B)	比較樹脂	比較樹脂			
実施例 1	1	3	50/50	2T	H~2H	良好	
2	2	6	"	0T	H	"	
3	2	7	"	1~2T	H~2H	"	
4	2	5	"	1T	"	"	
5	5	2	"	2T	2H	"	
6	2	5	50/70	"	2H~3H	"	
7	2	2+6	"	"	3H	"	
8	4	1	"	"	2H~3H	"	
9	5	2	50/50	2~3T	3H	"	
10	2	6	"	1T	2H	"	
11	6	1	70/30	1~2T	H~2H	"	
12	2	4	"	0~1T	"	"	
13	7	4	"	"	"	"	
14	2	5	"	"	"	"	
15	8	2+5	50/50	1T	"	"	
比較例 1	3	—	—	0T	3B~2B	不良	
2	6	—	—	0T	3B	"	
3	8	—	—	0T	4B	"	
4	—	3	—	6~7T	3H	"	
5	—	7	—	5~6T	2H	"	
6	—	6	2	6~7T	"	不良	
7	—	—	1	0T	5B	"	
8	—	—	2	3~4T	H~2H	"	
9	—	—	1+2	0~1T	B~H	"	
10	3	2	—	0T	3B~2B	良好	
11	6	5	—	4~5T	H~2H	"	

注) 使用樹脂の項で例えば「樹脂(A): 2+6」とあるのは、樹脂(A)-2と樹脂(A)-6を1対1(重量比)の割合で併用したものである。

但し、折り曲げ加工性及び塗膜硬度については次の方法で試験を行った。

○ 折り曲げ加工性

焼付塗工板を180°ハゼ折り曲げし、その曲げ部に塗板と同じ厚みを鋼板をはさみ、さらにプレスして折り曲げ部を50倍に拡大してフレ、ハガレのないときはさんた鋼板の枚数をTで表現(はさみ鋼板なし: 0T、1枚はさみ: 1T、……)した。

○ 塗膜硬度

JIS K-5400に示す鉛筆引っかき試験に準拠し、引っかき塗面を消しゴムで鉛筆あとを消去した後、30倍の拡大で塗面を観察し、鉛筆引っかきあとのない時の最も硬い鉛筆硬度で示した。

※尚、例中の数平均分子重(\bar{M}_n)は以下の理論式による。

$$\bar{M}_n = \frac{1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0}{(AV) + (OHV)}$$

但し、A V、O H V は各々 J I S K 0 0 7 0
によって求められたポリエステル樹脂の酸価、
水酸基価（単位いずれも K O H ㎎/g）を表す。

特開昭59-210975 (5)

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)